

Remarque : exercice avec ★ : exercice particulièrement important, à maîtriser en priorité (de même que les exemples de questions de cours des “ce qu’il faut savoir faire”) | [●○○] : difficulté des exercices

I Vrai-faux

★ | [●○○]

- 1 - (V/F) Les frontières verticales ne peuvent séparer que deux espèces de même n.o., et n’impliquent donc jamais de réactions d’oxydoréduction.
- 2 - (V/F) Les frontières horizontales ou obliques impliquent toujours des réactions d’oxydoréduction.
- 3 - (V/F) La position des frontières verticales correspond au pKa du couple considéré, ou au pKs du solide considéré.
- 4 - (V/F) Si deux espèces chimiques ont des domaines disjoints, alors la réaction entre elles est thermodynamiquement favorisée et aura nécessairement lieu.
- 5 - (V/F) Si deux espèces chimiques ont des domaines communs, alors la réaction entre elles n’est pas thermodynamiquement favorisée, et ne peut pas avoir lieu.

II Application industrielle des diagrammes E-pH : hydrométallurgie du zinc

★ | [●○○]

Cet exercice décrit schématiquement le processus d’obtention d’un métal. Les métaux sont présents dans la nature dans des minerais, généralement sous forme sulfurée ou sous forme d’oxydes, par exemple : $\text{ZnS}_{(s)}$, $\text{ZnO}_{(s)}$ (et d’autres) pour le zinc, $\text{Cu}_2\text{S}_{(s)}$, $\text{CuO}_{(s)}$, $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ (et d’autres) pour le cuivre. Le nombre d’oxydation des éléments métalliques dans ces composés est élevé (+I, +II, +III), et il faut donc les réduire pour aboutir aux métaux purs, de nombre d’oxydation nul : $\text{Zn}_{(s)}$ et $\text{Cu}_{(s)}$ par exemple.

Nous nous concentrons sur l’exemple du zinc, produit à 13 millions de tonnes en 2014, et à 90% par le procédé décrit ici dit d’hydrométallurgie.

a – Étape de grillage

Le minerai extrait contient principalement de la blende, $\text{ZnS}_{(s)}$. Il est transformé en oxyde de zinc $\text{ZnO}_{(s)}$ par réaction avec le dioxygène de l’air sous 900 à 1000°C.

On obtient alors un minerai, appelé calcine, qui contient $\text{ZnO}_{(s)}$, ainsi que d’autres oxydes comme des oxydes de cuivre, de fer, de manganèse, etc.

b – Étape de lixiviation acide

Le minerai est mis en solution avec de l’acide sulfurique $2\text{H}_{(aq)}^+ + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$. Le zinc passe alors en solution, sous la forme $\text{Zn}_{(aq)}^{2+}$.

- 1 - Écrire l’équation de la réaction correspondante.

Le problème est que les autres oxydes passent également en solution. La solution contient alors des ions $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$, $\text{Fe}_{(aq)}^{3+}$, $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$, etc., que l’on souhaite séparer du zinc.

c – Étape de lixiviation neutre : élimination des ions fer

Cette étape concerne l’élimination des ions $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$, $\text{Fe}_{(aq)}^{3+}$.

Il faut d’abord transformer les ions $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$ en ions $\text{Fe}_{(aq)}^{3+}$, qui seront plus simples à éliminer. Pour cela, on injecte du dioxygène dans la solution.

- 2 - D'après le diagramme E-pH du fer, ceci a-t-il l'effet escompté ? Écrire l'équation de la réaction qui correspond. Dit-on que les ions $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ ont été oxydés ou réduits ?

On a maintenant des ions $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$. On augmente le pH de la solution jusqu'à environ 5.

- 3 - Toujours en s'aidant du diagramme, décrire ce qu'il se passe, ainsi que l'équation de la réaction correspondante.

Comment faire pour éliminer facilement le produit de cette réaction ?

d – Étape de cémentation : élimination des autres ions

On suppose pour simplifier que la solution contient encore seulement des ions $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ (impuretés que l'on veut séparer), et les ions $\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$.

- 4 - À la lecture des diagrammes E-pH du zinc et du cuivre, est-il facile de procéder comme précédemment (augmenter le pH pour faire précipiter les ions cuivres, puis filtrer pour les éliminer) ?

- 5 - La stratégie retenue est de mettre du zinc solide en poudre dans la solution. Quel effet ceci a-t-il sur les ions $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$? Écrire l'équation de la réaction correspondante.

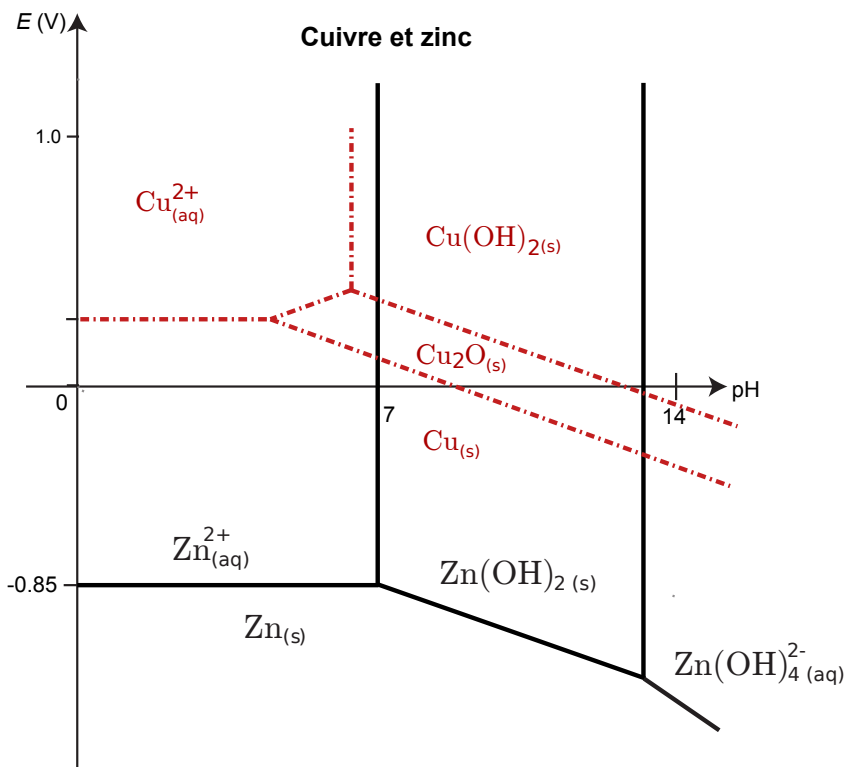
Comment élimine-t-on les produits ?

e – Étape d'électrolyse : réduction du zinc II en zinc métal

Les ions $\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$ sont maintenant réduits en zinc solide à l'aide d'une électrolyse. Ceci consiste à immerger une électrode dans la solution, dont on porte le potentiel dans le domaine d'existence de $\text{Zn}_{(\text{s})}$. Celui-ci se dépose alors sur l'électrode, et il est facile de le récupérer.

- 6 - Pourquoi n'est-il pas possible de réaliser cette étape avec les ions cuivre et fer encore en solution ?

Le zinc ainsi obtenu est pur à 99.995% et n'a pas besoin de subir de raffinage ultérieur.



Four pour l'étape de grillage.

Diagrammes E-pH – les concentrations de traces peuvent influencer légèrement sur la position des frontières.

Pour cet exercice, on se référera aux diagrammes E-pH tracés sur la fiche d'introduction du chapitre.

1 - Attribuer des domaines et repérer une dismutation

On considère le diagramme E-pH du chlore, avec les espèces chimiques suivantes : $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$, $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$, $\text{HClO}_{(\text{aq})}$, $\text{ClO}_{(\text{aq})}^-$.

- a - Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément chlore dans chacune. Placer ces espèces dans le diagramme du chlore.
- b - Repérer quelle espèce subit une dismutation. Indiquer à partir de quel pH, et écrire l'équation de la réaction correspondante.

2 - Prédire des réactions

- a - Parmi les métaux zinc, argent, cuivre et aluminium, dire lesquels sont instables thermodynamiquement une fois placé dans l'eau (on considère l'eau non aérée).
- b - On constate expérimentalement que le zinc est attaqué très lentement, voire pas du tout selon son état de surface, en milieu acide. Comment expliquer ceci ?
- c - L'argent est-il attaqué dans de l'eau aérée ? à quels pH est-ce significatif ?
- d - Les ions $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ et le fer solide peuvent-ils coexister en solution ? Si non, écrire l'équation de la réaction qui a lieu si on les met tous deux en solution.
- e - On constate qu'une solution de $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ conservée à l'air libre voit sa concentration en ions Fe^{2+} diminuer. Pourquoi ? Écrire la réaction correspondante.

3 - Retrouver la position ou la pente de frontières

On considère le diagramme de l'argent. On donne $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(\text{s})}) = 0.80 \text{ V}$. La concentration de tracé est de 10^{-2} mol/L .

- a - Retrouver la position et la pente de la frontière entre $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$ et $\text{Ag}_{(\text{s})}$.
- b - Montrer que la pente de la frontière entre $\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{s})}$ et $\text{Ag}_{(\text{s})}$ est de -0.06 V/u.pH .
- c - On indique que la position de la frontière entre $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$ et $\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{s})}$ est à $\text{pH} = 7.3$. En déduire la valeur de la constante d'équilibre de la réaction $\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{s})} + 2 \text{H}_{(\text{aq})}^+ = 2 \text{Ag}_{(\text{aq})}^+ + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ (on doit trouver $10^{10.6}$).

4 - Attribuer des domaines

On considère le diagramme E-pH de l'aluminium, avec les espèces chimiques suivantes : $\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}$, $\text{Al}_2\text{O}_3_{(\text{s})}$, $\text{Al}_{(\text{s})}$, $\text{Al}(\text{OH})_4_{(\text{aq})}^-$.

- a - Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément aluminium dans chacune. Placer ces espèces dans le diagramme.

IV Construction du diagramme E-pH du cuivre

[● ○ ○]

Cet exercice reprend les résultats que l'on a admis en cours pour la construction du diagramme E-pH du cuivre, et propose de les démontrer.

La convention aux frontières est une même concentration $c_{tr} = 10^{-2}$ mol/L pour toute espèce soluble.

Données :

$$E^0(\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)}) = 0.52 \text{ V}, E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}) = 0.34 \text{ V}, E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0.16 \text{ V}.$$

Réaction impliquant l'oxyde de cuivre : $\frac{1}{2}\text{Cu}_2\text{O}_{(s)} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{Cu}_{(aq)}^+ + \text{HO}_{(aq)}^-$, de constante d'équilibre $K_1^0 = 10^{-15}$.

Produit de solubilité de l'hydroxyde de cuivre II, $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$: $K_{s2} = 10^{-\text{pK}_{s2}}$ avec $\text{pK}_{s2} = 20$.

1 - Frontières verticales.

a - Montrer que la position de la frontière verticale entre $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$ est $\text{pH} = 5$.

b - Montrer que la position de la frontière verticale entre $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ et $\text{Cu}_{(aq)}^+$ est $\text{pH} = 1$.

2 - Frontières horizontales ou obliques entre n.o. 0 et +I.

a - Montrer que la frontière entre $\text{Cu}_{(aq)}^+$ et $\text{Cu}_{(s)}$ est horizontale, à la position $E = 0.40 \text{ V}$.

b - Montrer que la pente de la frontière entre $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ et $\text{Cu}_{(s)}$ est de -0.06 V/u.pH .

3 - Frontières horizontales ou obliques entre n.o. +I et +II.

a - Étudier également les pentes des frontières entre $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$ et $\text{Cu}_{(aq)}^+$, entre $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$ et $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$, et entre $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$.